

5

FILM ELECTROCOMMANDABLE A PROPRIETES OPTIQUES ET/OU ENERGETIQUES VARIABLES

10 L'invention concerne les dispositifs électrocommandables à propriétés optiques et/ou énergétiques variables. Elle s'intéresse plus particulièrement aux dispositifs utilisant des systèmes électrochromes, fonctionnant en transmission ou en réflexion.

Des exemples de systèmes électrochromes sont décrits dans les brevets
15 US-5 239 406 et EP-612 826.

Les systèmes électrochromes ont été très étudiés. Ils comportent de façon connue généralement deux couches de matériaux électrochromes séparées par un électrolyte et encadrées par deux électrodes. Chacune des couches électrochromes, sous l'effet d'une alimentation électrique, peut insérer
20 réversiblement des charges, la modification de leur degré d'oxydation suite à ces insertions/désinsertions conduisant à une modification dans leurs propriétés optiques et/ou thermiques (par exemple, pour l'oxyde de tungstène, un passage d'une coloration bleue à un aspect incolore).

Il est d'usage de ranger les systèmes électrochromes en trois
25 catégories :

- celle où l'électrolyte est sous forme d'un polymère ou d'un gel ; par exemple un polymère à conduction protonique comme ceux décrits dans les brevets EP-253 713 ou EP-670 346, ou un polymère à conduction d'ions lithium comme ceux décrits dans les brevets EP-382 623, EP-518 754 et EP-532 408 ; les
30 autres couches du système étant généralement de nature minérale,
- celle où l'électrolyte est une couche essentiellement minérale. On désigne souvent cette catégorie sous le terme de système « tout-solide », on pourra en trouver des exemples dans le brevet EP-867 752, EP-831 360, la demande de brevet français FR-2 791 147, la demande de brevet français FR-2 781 084,

➤ celle où l'ensemble des couches est à base de polymères, catégorie que l'on désigne souvent sous le terme de système « tout-polymère ».

Beaucoup d'applications ont déjà été envisagées pour ces systèmes. Il s'est agit, le plus généralement, de les employer comme vitrages pour le bâtiment ou comme vitrages pour véhicule, notamment en tant que toits auto, ou encore, fonctionnant alors en réflexion et non plus en transmission, en tant que rétroviseurs anti-éblouissement.

Quelle que soit la catégorie du système électrochrome, celui-ci comporte un empilement de couches fonctionnelles qui comprend essentiellement deux couches de matériau électrochrome séparées par une couche d'électrolyte et encadrées par deux couches conductrices. Classiquement les diverses couches formant cet empilement fonctionnel sont déposées sur des substrats verriers ou intégrés au sein de ces substrats par diverses techniques connues de l'homme de l'art (CVD, technique sol/gel, magnétron, spin-coating...), qui nécessitent toutes cependant d'être mises en œuvre selon des modes opératoires très stricts afin de conserver les propriétés optimales de l'empilement.

La présente invention vise donc à pallier ces inconvénients en proposant un dispositif électrocommandable à propriétés optiques/énergétiques de transmission ou de réflexion variable qui facilite son intégration au sein de substrats.

L'invention a alors pour objet un dispositif électrocommandable à propriétés optiques/énergétiques de transmission ou de réflexion variables, caractérisé en ce qu'il est conformé en un film auto supporté, ledit film étant formé à partir d'un mélange d'au moins un premier élément adapté pour apporter une fonctionnalité électrochrome au mélange, et d'au moins un second élément adapté pour apporter une fonctionnalité d'électrolyte de transport de charges ioniques au sein dudit mélange.

Grâce à l'utilisation d'un film auto-supporté incorporant tous les matériaux nécessaires à la réalisation d'une fonction électrocommandable, il devient possible de dissocier l'élaboration de l'empilement de couches fonctionnelles de celle des substrats permettant ainsi de conserver des procédés d'assemblage standard (feuilleteage, calandrage, étuvage, pressage).

Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, on peut éventuellement avoir recours en outre à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :

- 5 - le mélange constitue une matrice unique qui est obtenue par polymérisation successive des premier et second éléments inclus initialement dans le mélange,
- le mélange constitue une matrice unique qui est obtenue par polymérisation simultanée des premier et second éléments inclus initialement dans le mélange,
- 10 - le mélange constitue une matrice unique qui est obtenue par polymérisation des premier et second éléments inclus successivement,
- le premier élément est un polymère conducteur,
- le premier élément est un polymère à base de 3, 4 alkylène dioxo - thiophène ou - pyrrole ou l'un de ses dérivés,
- 15 - le premier élément est un polymère à base de carbazole ou l'un de ses dérivés,
- le premier élément est un polymère à base de polyaniline ou l'un de ses dérivés,
- 20 - le premier élément est un mélange d'au moins deux matériaux électrochromes, l'un au moins ayant une coloration anodique, l'autre ayant une coloration cathodique,
- le matériau à coloration cathodique est un sel de bipyridine,
- le matériau à coloration anodique est à base de 5, 10-phénazine ou l'un de ses dérivés,
- 25 - le second élément est un polymère choisi parmi les polyoxyalkylènes,
- le second élément est choisi parmi les polyoxyéthylènes ou l'un de ses dérivés,
- 30 - le second élément est à base de poly(éthylène glycol) difonctionnel (acrylate, méthacrylate, alcool, allylique,...),
- le film auto supporté comporte éventuellement un troisième élément adapté pour améliorer sa tenue mécanique ou pour améliorer la conductivité ionique,

- le troisième élément est mélangé avec le second élément et leur polymérisation est simultanée ou successive,
- le troisième élément est un polymère choisi notamment parmi les polyacrylates, poly(méthacrylates), poly(carbonates), polyacétate, polyuréthanes, cellulosiques,...
- le troisième élément est à base de diallyl carbonate de diéthylène glycol ou un de ses dérivés ou encore de poly(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate ...,
- le film constitue un réseau interpénétré de polymères à au moins deux composants,
- le film constitue un réseau semi-interpénétré de polymères à au moins deux composants,
- il présente un gradient de composition du premier élément situé selon une dimension caractéristique du film,
- il comporte en outre au moins un substrat porteur, ledit dispositif étant disposé entre deux amenées de courant, respectivement inférieure et supérieure (« inférieure » correspondant à l'amenée de courant la plus proche du substrat porteur, par opposition à l'amenée de courant « supérieure » qui est la plus éloignée dudit substrat),

Selon un autre aspect de l'invention, celle-ci vise un système électrochrome élaboré à partir d'au moins un dispositif électrochrome ou viologène tel que précédemment décrit.

Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, on peut éventuellement avoir recours en outre à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :

- il s'agit d'un toit auto pour véhicule, activable de façon autonome, ou d'une vitre latérale ou d'une lunette arrière pour véhicule, ou d'un rétroviseur,
- il s'agit d'un pare-brise ou d'une portion de pare-brise,
- il s'agit d'un panneau d'affichage d'informations graphiques et/ou alphanumériques, d'un vitrage pour le bâtiment, d'un rétroviseur, d'un hublot ou d'un pare-brise d'avion, ou d'une fenêtre de toit,
- il s'agit d'un vitrage intérieur ou extérieur pour le bâtiment, d'un

présentoir, d'un comptoir de magasin pouvant être bombé, d'un vitrage de protection d'objet du type tableau, d'un écran anti-éblouissement d'ordinateur, d'un mobilier verrier, d'une paroi de séparation de deux pièces à l'intérieur d'un bâtiment ou d'une automobile

- 5 – il fonctionne en transmission ou en réflexion,
- le substrat est transparent, plan ou bombé, clair ou teinté dans la masse, de forme polygonale ou au moins partiellement courbe,
- le substrat est opaque ou opacifié,
- 10 – il incorpore une autre fonctionnalité.

Selon encore un autre aspect de l'invention, celle-ci vise un procédé d'obtention d'un dispositif tel que précédemment décrit qui se caractérise en ce que :

- 15 - on mélange le second élément avec éventuellement le troisième élément en présence d'au moins un agent initiateur de polymérisation,
- on procède à la polymérisation du second élément par activation thermique du mélange et on poursuit l'activation thermique du mélange afin d'obtenir la polymérisation du troisième élément
- 20 - le deuxième et le troisième élément sont polymérisés ou copolymérisés en une étape par activation thermique du mélange
- on ajoute au mélange des second et troisième éléments, le premier élément, on polymérise le premier élément par trempage du mélange à l'aide d'un agent initiateur de polymérisation, on effectue un rinçage
- 25 du mélange.

Selon une autre variante du procédé, le premier élément est incorporé initialement dans le mélange de monomère du deuxième et troisième élément. Après polymérisation des second et troisième éléments à l'aide d'au moins un agent initiateur de polymérisation, on polymérise le premier élément par

30 trempage du mélange à l'aide d'un agent initiateur de polymérisation, on effectue un rinçage du mélange,

L'invention sera décrite plus en détail au regard du dessin annexé sur lequel :

- la figure unique est une vue schématique d'un dispositif électrocommandable selon l'invention, réalisé selon un premier mode de réalisation,

Sur les dessins annexés, certains éléments peuvent être représentés à des dimensions plus grandes ou plus petites que dans la réalité, et ce afin de faciliter la compréhension des figures.

La figure unique représente un verre 1 muni d'une couche conductrice inférieure 2, d'un empilement actif 3, surmonté d'une couche conductrice supérieure 4, d'un premier réseau de fils conducteurs 5 ou d'un dispositif équivalent permettant d'amener du courant électrique au-dessus de la couche conductrice supérieure, d'un second réseau de fils conducteurs 6 ou d'un dispositif équivalent permettant d'amener du courant électrique en dessous de la couche conductrice inférieure 2. Les amenées de courant sont soit des fils conducteurs si la couche active électrochrome est suffisamment conductrice, soit un réseau de fils cheminant sur ou au sein d'une couche formant l'électrode, cette électrode étant métallique ou du type TCO (Transparent Conductive Oxide) en ITO, $\text{SnO}_2:\text{F}$, $\text{ZnO}:\text{Al}$, soit une couche conductrice seule.

Les fils conducteurs 5, 6 sont des fils métalliques par exemple en tungstène, éventuellement recouvert de carbone ou d'un oxyde métallique, d'un diamètre compris entre 10 et 100 μm et préférentiellement compris entre 20 et 50 μm , rectilignes ou ondulés, déposés sur une feuille de PU par une technique connue dans le domaine de pare-brise chauffants à fils, par exemple décrite dans les brevets EP-785 700, EP-553 025, EP-506 521, EP-496 669.

Une de ces techniques connues consiste dans l'utilisation d'un galet de pression chauffé qui vient presser le fil à la surface de la feuille de polymère, ce galet de pression étant alimenté en fil à partir d'une bobine d'alimentation grâce à un dispositif guide-fil.

La couche conductrice inférieure 2 est un bicouche constitué d'une première couche SiOC de 50 nm surmontée d'une seconde couche en $\text{SnO}_2:\text{F}$ de 400 nm (deux couches de préférence déposées successivement par CVD sur le verre float avant découpe).

Alternativement, il peut s'agir d'un bicouche constitué d'une première couche à base de SiO_2 dopée ou non (notamment dopé avec de l'aluminium ou du bore) d'environ 20 nm surmontée d'une seconde couche d'ITO d'environ 100

à 350 nm (deux couches de préférence déposées successivement, sous vide, par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique et réactive en présence d'oxygène éventuellement à chaud).

La couche conductrice supérieure est réalisée de manière analogue à la
5 couche conductrice inférieure 2.

L'empilement actif 3 représenté en figure unique est globalement conformé en un film autosupporté. Au sens de la présente invention, un film est dit « autosupporté » lorsque de par ses propriétés mécaniques, il acquiert une cohésion qui le rend manipulable et conserve sa forme et ses dimensions, ce
10 qui le rend aisément manipulable, transportable, assemblable. Ces propriétés sont obtenues sans la présence de substrat de renfort.

Ce film est obtenu à partir du mélange d'au moins deux éléments : un premier adapté pour apporter une fonctionnalité électrochrome et un second adapté pour apporter une fonctionnalité de transport de charges ioniques.

15 Selon un premier mode de réalisation, le mélange est obtenu par polymérisation successive des premiers et second éléments inclus successivement, le premier élément étant polymérisé après le second.

Selon un deuxième mode de réalisation, le mélange est obtenu par polymérisation successive d'un mélange des premiers et second éléments
20 inclus initialement, le premier élément étant polymérisé après le second

Dans ces deux modes de réalisation, le premier élément est choisi parmi les polymères conducteurs, et plus particulièrement parmi ceux à base de 3, 4-alkylène-dioxythiophène ou l'un de ses dérivés comme par exemple le poly(3, 4-éthylène-dioxythiophène) dénommé PEDT formé par polymérisation
25 chimique.

Par exemple un mélange de poly(éthylèneglycol)diméthacrylate (PEGDM) de masse molaire variable (550 et 875 g/mol) et d'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) est coulé entre deux plaques de verre séparées par un joint en « Téflon ». Un traitement thermique à 50°C suivi d'une post cuisson à
30 80°C permet la polymérisation / réticulation des fonctions méthacrylate. Le film est ensuite immergé dans une solution d'éthylène dioxy-thiophène (EDT) pur ou d'une solution organique contenant de l'EDT pour permettre l'incorporation du monomère dans le film. Le temps d'immersion variable permettra de contrôler la quantité d'EDT incorporée. Le film est alors immergé dans une solution

contenant un oxydant (FeCl_3 par exemple). La quantité de PEDT dans le réseau est adaptée en fonction du temps d'immersion du film dans la solution oxydante.

Selon un deuxième mode de réalisation, le monomère EDT
5 (commercialisé par la société STARK du Groupe Bayer) est incorporé dans le mélange de PEGDM et d'AIBN. Lors de la réticulation de la matrice, le monomère EDT est piégé dans le matériau tridimensionnel. Sa polymérisation ultérieure se fait comme dans le cas précédent par immersion dans une solution oxydante.

10 Selon un autre exemple de polymère conducteur utilisé en tant que premier élément, ce polymère est à base de carbazole ou l'un de ses dérivés formé par polymérisation chimique.

Par exemple des polycarbazoles N-substitués par des chaînes alkyles ou oligo (oxyéthylènes) obtenus par synthèse oxydative chimique peuvent être
15 utilisés. Un macromère à groupements oxyéthylènes contenant des carbazoles ou thiophènes pendants permettant une réticulation chimique est également possible.

Quel que soit le polymère conducteur constituant le premier élément, il est particulièrement stable, notamment aux UV, et fonctionne par insertion-désinsertion de cations (Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} ...), ou alternativement d'ions H^+ ou
20 encore d'anions (CF_3SO_3^- , BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^- , Cl^- , TFSI, SCN^- ...), ces ions étant éventuellement incorporés sous forme de sels fondus.

Selon encore un autre exemple de réalisation, le premier élément n'est pas à base de polymère conducteur, mais à base d'un mélange de molécules
25 organiques, à savoir un mélange d'au moins deux matériaux électrochromes, l'un au moins ayant une coloration anodique (à base de 5, 10-phénazine ou un ses dérivés, l'autre au moins ayant une coloration cathodique (un sel de bipyridine).

Les dérivés de phénazines utilisés comme molécules organiques à
30 coloration anodique peuvent être des 5,10 dialkyl 5,10 dihydrophénazine ou des 5,10-bis(2-hydroxypropyl)-5,10-dihydrophénazine ou des 5,10-diméthoxyméthyl-5,10-dihydrophénazine par exemple.

Le second élément qui est associé dans la matrice du film au premier élément et qui joue le rôle d'électrolyte est également un polymère. Il est choisi

parmi les polyoxyalkylènes, et plus particulièrement encore il est à base de polyoxyéthylène (POE) ou l'un de ses dérivés.

Un exemple d'un tel polymère peut être réalisé à partir de poly(éthylène glycol)diméthacrylate ou (PEGDM) ou de poly(éthylène glycol)diacrylate ou de
5 réseau poly(uréthane) ou poly(ester) à base de poly(oxyéthylène).

Par exemple, un mélange de 2g de poly(éthylèneglycol)diméthacrylate (PEGDM) (commercialisé par la société Aldrich, M=550 ou 875 g/mol), 2g de poly(éthylèneglycol)méthacrylate (PEGM) (commercialisé par la société Aldrich, M=475 g/mol), d'éthylènedioxythiophène (EDOT) (1 ou 2 ou 10% en masse par
10 rapport au PEGDM et PEGM) et d'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) (commercialisé par la société Aldrich, 1% en masse par rapport au PEGDM et PEGM) est coulé entre deux plaques de verre séparées par un joint de « téflon » (marque déposée). Un traitement thermique à 50°C suivi d'une post-cuisson à 80°C permet la polymérisation / réticulation des fonctions
15 méthacrylates. Un matériau tridimensionnel est formé dans lequel est piégé le monomère EDOT. Le film est ensuite immergé dans une solution contenant l'oxydant (FeCl_3 par exemple, commercialisé par la société Acros). La quantité de PEDOT dans le réseau dépend du temps d'immersion du film dans la solution oxydante. A partir des mêmes conditions opératoires, des mélanges de
20 PEGDM et de PEGM allant de 90/10 à 10/90 en masse peuvent être réalisés pour moduler les propriétés mécaniques et de conduction ionique.

Une des méthodes permettant de quantifier les propriétés mécaniques du film consiste à utiliser la DMA (Dynamic Mechanical Analysis). A l'aide de cette méthode, on donne ci-après la température de tangente δ des différentes
25 matrices PEGDM/PEGM en fonction de la masse molaire en PEGDM (M=875 et 550 g/mol) et la proportion massique de PEGDM et PEGM (x/y) introduit initialement est représentée dans le tableau qui suit.

Matrices	T _{tanδ} (°C)
PC/PEGDM(M=875) (50/50)	-36
PEGDM (M=875) / PEGM (50/50)	-38
PEGDM (M=875) / PEGM (60/40)	-32
PEGDM (M=875) / PEGM (80/20)	-31
PEGDM (M=550) / PEGM (50/50)	-23
PEGDM (M=550) / PEGM (40/60)	-17
PEGDM (M=550) / PEGM (70/30)	-11

Lorsque l'on désire améliorer les propriétés de tenue mécanique du film auto supporté formé par le mélange des premier et second éléments, on prévoit d'incorporer audit mélange précédent un troisième élément, pouvant être lui-même constitué d'un mélange ou de plusieurs polymères.

Selon un mode de réalisation, ce troisième élément est un polymère choisi parmi les polycarbonates, ou plus particulièrement encore ceux à base de diallyl carbonate de diéthylène glycol (le CR39) ou l'un de ses dérivés ou bien des monomères à base de méthacrylate tels que le poly(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate ou du méthacrylate de méthyle.

Pour une matrice PEGDM/PEGM/PC (40/40/20), un mélange de 2g de poly(éthylèneglycol)diméthacrylate (PEGDM) (commercialisé par la société Aldrich, M=875 g/mol), 2g de poly(éthylèneglycol)méthacrylate (PEGM) (commercialisé par la société Aldrich, M=475 g/mol), 1g de bisallylcarbonate (CR39) (commercialisé par la société Aldrich, M=274,27 g/mol), d'éthylènedioxythiophène (EDOT) (commercialisé par la société Stark, 2% en masse par rapport au PEGDM, PEGM et CR39, M=142 g/mol) est préparée. A ce mélange, est additionné 3% en masse d'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) (commercialisé par la société Aldrich) (pourcentage en masse par rapport au PEGDM, PEGM et CR39 introduits initialement) et 4% en masse d'un autre agent initiateur de polymérisation, le 1,1'-azobis(cyclohexanecarbonile) (commercialisé par la société Acros) (pourcentage en masse par rapport au CR39 introduit initialement). Comme précédemment, le mélange est coulé entre deux plaques de verre séparées par un joint de « téflon » (marque déposée).

Un traitement thermique à 55°C, puis à 80°C, et enfin à 100°C suivi d'une post-cuisson à 120°C permet la polymérisation / réticulation des fonctions allyles et méthacrylates. La polymérisation ultérieure se fait comme dans le cas précédent, par immersion dans une solution oxydante. La quantité de PEDOT
5 dans le réseau est adaptée en fonction du temps d'immersion du film dans cette solution oxydante.

Le mélange des premier, second, et éventuellement troisième éléments, conformés en film autosupporté, est alors positionné entre au moins deux substrats, chacune de leurs faces en regard du film autosupporté étant
10 recouverte des couches conductrices inférieure et supérieure 2, 4, et éventuellement incorporant les amenées de courant, cet assemblage conformant alors un dispositif électrocommandable à propriétés optiques et/ou énergétiques variables.

Préalablement à l'assemblage du film au sein des deux substrats, ledit
15 film a été imprégné de sel de Li^+ ou d'autres cations parmi ceux déjà énumérés et éventuellement d'un agent plastifiant.

Cette imprégnation peut être réalisée lors des étapes d'élaboration du film, en incorporant dans le mélange de monomères des trois éléments le sel de Li^+ dans le cas où celui-ci est insoluble dans les solvants de lavage et de
20 polymérisation du monomère.

Selon un mode de réalisation de ce dispositif électrocommandable, la matrice forme soit un réseau, soit un réseau interpénétré de polymères.

Le principe est de polymériser et/ou de réticuler des mélanges (de monomères ou de prépolymères) des deuxième et troisième éléments
25 contenant des fonctions dont les modes ou conditions de polymérisation ou de réticulation sont soit identiques, soit différents. Dans le premier cas, la matrice est un réseau, dans le second cas la matrice est un réseau interpénétré. La présence du troisième élément n'est pas indispensable. Dans ce dernier cas la matrice est aussi un réseau.

30 Par exemple, des monomères ou des prépolymères du deuxième élément polymérisant par voie radicalaire et des monomères du troisième élément polymérisant par voie radicalaire, cationique ou anionique, des polymères ou des prépolymères des deuxième et troisième éléments polymérisant à des températures identiques ou différentes.

Le premier élément apportant la fonctionnalité électrochrome est introduit soit directement dans le mélange initial des deuxième et troisième éléments, soit par imprégnation du réseau constitué des deuxième et troisième éléments. La présence du troisième élément n'est pas indispensable.

5 Dans un mode de réalisation, la polymérisation chimique du premier élément au sein des réseaux interpénétrés ainsi constitués est obtenue par trempage dans une solution contenant au moins un agent de polymérisation du premier élément (FeCl_3 par exemple). Selon le solvant de polymérisation, le temps de trempage, les concentrations initiales du monomère conjugué et
10 l'épaisseur du film, des réseaux homogènes ou à gradient peuvent être obtenus.

Ainsi par exemple, les trois monomères formant les premier, second et troisième éléments sont mélangés initialement de la manière suivante :

Un premier réseau est formé à partir d'un mélange des monomères des
15 deuxième et troisième élément (dans notre cas on mélange du poly(éthylène glycol)diméthacrylate (PEGDM) avec du diallyl carbonate de diéthylène glycol (CR39) en présence d'un mélange d'agents initiateurs de polymérisation (AIBN et POB). La polymérisation du POE (issu du PEGDM) est réalisée à 40°C. La polymérisation du (PC) issu du (CR39) est réalisée à 80°C. Le film formé subit
20 alors une cuisson à 100°C. A ce stade, le premier réseau interpénétré est obtenu.

La polymérisation du premier élément (celui qui apporte la fonctionnalité électrochrome) au sein du premier réseau est obtenue par trempage du premier réseau précédent dans une solution oxydante (FeCl_3 ...) l'excès des
25 monomères du premier élément qui n'ont pas réagi est ôté par lavage dudit réseau obtenu après trempage dans une solution de méthanol.

Par exemple, un système fonctionnel de deux films autosupportés homogènes, tels que précédemment décrits (POE/PC/PEDT) encadrant un film autosupporté à base des deuxième et troisième élément (POE/PC), l'ensemble
30 associé à des couches actives formant électrodes inférieure et supérieure est fonctionnel et permet d'obtenir des contrastes supérieurs à 3 entre un état oxydé et réduit. Cet ensemble est représenté dans le tableau ci-dessous et dispose de caractéristiques optiques (TI par exemple) comparables à celles

obtenues pour des systèmes électrochromes connus de l'art antérieur (à savoir obtenus par des techniques de électrodépositions.

Temps de trempage dans la solution oxydante	T _L Etat oxydé (%)	T _L Etat réduit (%)	Contraste
5 mn	14,3	3,7	3,6
10 mn	9,0	1,6	5,6

5

Selon un deuxième mode de réalisation du film autosupporté, l'obtention du réseau reprend les principales étapes de la méthode d'obtention du réseau précédent.

Le premier réseau formé des second et troisième éléments est obtenu d'une manière similaire sauf en ce qui concerne la présence du premier élément. Celui-ci n'est pas présent initialement dans le mélange avec les deux autres.

Le premier réseau (POE/PC) sous une forme polymérisée est trempé dans une solution de monomère à base de premier élément pur (dans notre exemple, on rappelle que le premier élément est notamment à base de EDT). Après gonflement de la matrice du réseau POE/PC par l'EDT, la polymérisation est obtenue par trempage du premier réseau gonflé dans une solution oxydante (FeCl₃, Tosylate de Fer,...). La pénétration du monomère puis de l'agent de polymérisation dans la matrice gonflée n'étant pas homogène dans l'épaisseur du film autosupporté, le réseau obtenu est à gradient.

La quantité de PEDT est plus importante en surface qu'au centre du film. En faisant varier la nature du solvant de la solution de polymérisation, le gradient peut être ajusté.

La formation du gradient de polymère conducteur dans la matrice isolante peut être suivi par l'évolution de rapport de la résistance ohmique à la surface du film par rapport à la résistance en épaisseur. En suivant l'évolution de ce rapport en fonction du temps d'immersion pour différents solvants, on peut observer l'influence de la nature du solvant et de la matrice sur la cinétique de polymérisation. Par un contrôle du temps d'immersion pour un solvant donné, il est possible de contrôler le gradient en polymère conducteur dans le film.

L'exemple de réalisation montre que le dispositif électrocommandable intégrant un film autosupporté à gradient entre deux substrats verriers munies au niveau de leur face respective en regard du film des couches actives (et des éventuelles amenées de courant) permet d'obtenir des contrastes supérieurs à 3 entre un état oxydé et réduit.

De même, préalablement à l'assemblage du film au sein des deux substrats, ledit film a été imprégné de sel de Li^+ ou d'un autre cation et éventuellement d'un agent plastifiant.

Cette imprégnation peut être réalisée lors des étapes d'élaboration du film, en incorporant dans le mélange de monomères des trois éléments le sel de Li^+ ou un autre cation.

Ces films autosupportés présentent un certain nombre d'avantages par rapport à une technique d'assemblage traditionnel (dépôt de couches) :

- un seul film est utilisable industriellement pour insérer les fonctions électrochromes dans les applications envisagées (décrites ci-après)
- l'interpénétration des deux espèces de polymères (le polymère électrochrome et le polymère de l'électrolyte) avec un gradient de polymère conducteur dans la matrice génère des couches extérieures créant de facto des surfaces de contact avec les électrodes (anode et cathode) sans en présenter les inconvénients (le délaminage)
- le matériau électrochrome est partiellement protégé vis-à-vis de l'extérieur augmentant de ce fait la durée de vie du dispositif électrocommandable

Par ailleurs, les deux verres formant les substrats du dispositif électrocommandable décrits précédemment sont en verre clair plan, standard, silico-sodo-calcique d'environ 2 mm d'épaisseur chacun.

L'invention s'applique de la même manière à des verres bombés et/ou trempés.

De même, au moins un des verres peut être teinté dans la masse, notamment teinté en bleu ou en vert, en gris, bronze ou brun.

Les substrats utilisés dans l'invention peuvent aussi être à base de polymère (PMMA, PET, PC...). On note aussi que les substrats peuvent avoir des formes géométriques très variées : il peut s'agir de carrés ou de rectangles, mais aussi de tout polygone ou profil au moins partiellement courbe, défini par

des contours arrondis ou ondulés (rond, ovale, « vagues », etc...).

Par ailleurs, au moins un des deux verres (sur la face qui n'est pas munie du système électrochrome ou équivalent) peut être recouvert d'un revêtement comportant une autre fonctionnalité (cette autre fonctionnalité pouvant être par exemple un empilement anti-solaire, un empilement anti-salissure ou autre). En tant qu'empilement anti-solaire, il peut s'agir d'un empilement de couches minces déposées par pulvérisation cathodique et comprenant au moins une couche d'argent. On peut ainsi avoir des combinaisons du type

- 10 -verre/système électrochrome/couches anti-solaire/verre.
- verre/système électrochrome/verre/thermoplastique/verre.
- verre/système électrochrome/thermoplastique/verre

Le thermoplastique peut être choisi parmi le PVB, PU, EVA

On peut aussi déposer le revêtement anti-solaire non pas sur un des verres, mais sur une feuille de polymère souple du type PET (polyéthylènetéréphtalate).

Pour des exemples de revêtements anti-solaires, on peut se reporter aux brevets EP 826 641, EP844 219, EP 847 965, WO99/45415, EP 1 010 677.

Le dispositif objet de l'invention précédemment décrit peut être aussi intégré au sein d'un « substrat » tri-verre, ce dernier étant avantageusement utilisé lors de l'élaboration de vitrages conformes aux exigences de sécurité.

REVENDECATIONS

1. Dispositif électrocommandable à propriétés optiques/énergétiques de transmission ou de réflexion variables, **caractérisé en ce qu'il** est
5 conformé en un seul film auto supporté, ledit film étant formé à partir d'un mélange polymérisé d'au moins un premier élément adapté pour apporter une fonctionnalité électrochrome au mélange, et d'au moins un second élément adapté pour apporter une fonctionnalité d'électrolyte de transport de charges ioniques au sein dudit mélange.
- 10 2. Dispositif selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le mélange constitue une matrice unique qui est obtenue par polymérisation simultanée des premier et second éléments.
3. Dispositif selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le mélange constitue une matrice unique qui est obtenue par polymérisation
15 successive des premier et second éléments.
4. Dispositif selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le premier élément est un polymère conducteur.
5. Dispositif selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** le premier élément est un polymère à base de 3, 4 alkylène dioxythiophène ou
20 l'un de ses dérivés.
6. Dispositif selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** le premier élément est un polymère à base de carbazole ou l'un de ses dérivés.
7. Dispositif selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le premier élément est un mélange d'au moins deux matériaux électrochromes,
25 l'un au moins ayant une coloration anodique, l'autre ayant une coloration cathodique.
8. Dispositif selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** le matériau à coloration cathodique est un sel de bipyridine.
9. Dispositif selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** le
30 matériau à coloration anodique est à base de 5, 10-phénazine ou l'un de ses dérivés.
10. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le second élément est un polymère choisi parmi les polyoxyalkylènes

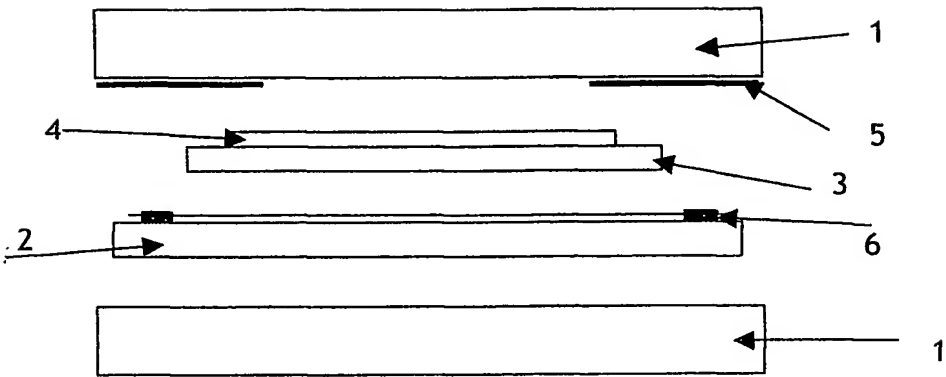
11. Dispositif selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** le second élément est choisi parmi les polyoxyéthylènes ou l'un de ses dérivés.
12. Dispositif selon l'une des revendications 10 ou 11, **caractérisé en ce que** le second élément est à base de poly(éthylène glycol) difonctionnel ou l'un de ses dérivés.
13. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** le film auto supporté comporte au moins un troisième élément adapté pour améliorer sa tenue mécanique ou pour améliorer la conductivité ionique.
14. Dispositif selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** le troisième élément est un polymère choisi notamment parmi les polyacrylates, poly(méthacrylates), poly(carbonates), polyacétate, polyuréthanes, cellulosiques,...
15. Dispositif selon l'une des revendications 13 ou 14, **caractérisé en ce que** le troisième élément est à base de diallyl carbonate de diéthylène glycol ou un de ses dérivés ou encore de poly(éthylène glycol)méthyl éther métacrylate.
16. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, **caractérisé en ce que** le film constitue un réseau interpénétré.
17. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, **caractérisé en ce que** le film constitue un réseau semi-interpénétré.
18. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 16, **caractérisé en ce qu'il** présente un gradient de composition du premier élément situé selon une dimension caractéristique du film.
19. Système incorporant au moins un dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comporte en outre au moins un substrat porteur, ledit dispositif étant disposé entre deux amenées de courant, respectivement inférieure et supérieure (« inférieure » correspondant à l'amenée de courant la plus proche du substrat porteur, par opposition à l'amenée de courant « supérieure » qui est la plus éloignée dudit substrat)
20. Système selon la revendication 19, **caractérisé en ce qu'il** s'agit d'un système électrochrome ou viologène.
21. Système selon l'une des revendications 19 ou 20, **caractérisé en ce**

qu'il s'agit d'un toit auto pour véhicule, activable de façon autonome, ou d'une vitre latérale ou d'une lunette arrière pour véhicule, ou d'un rétroviseur.

22. Système selon l'une des revendications 19 ou 20, **caractérisé en ce qu'il** s'agit d'un pare-brise ou d'une portion de pare-brise.
23. Système selon l'une des revendications 19 ou 20, **caractérisé en ce qu'il** s'agit d'un panneau d'affichage d'informations graphiques et/ou alphanumériques, d'un vitrage pour le bâtiment, d'un rétroviseur, d'un hublot ou d'un pare-brise d'avion, ou d'une fenêtre de toit.
24. Système selon l'une des revendications 19 ou 20, **caractérisé en ce qu'il** s'agit :
- d'un vitrage intérieur ou extérieur pour le bâtiment,
 - d'un présentoir, comptoir de magasin pouvant être bombé,
 - d'un vitrage de protection d'objet du type tableau,
 - d'un écran anti-éblouissement d'ordinateur,
 - d'un mobilier verrier,
 - d'une paroi de séparation de deux pièces à l'intérieur d'un bâtiment ou d'une automobile
25. Système selon l'une quelconque des revendications 19 à 24, **caractérisé en ce qu'il** fonctionne en transmission ou en réflexion.
26. Système selon l'une des revendications 19 à 25, **caractérisé en ce que** le substrat est transparent, plan ou bombé, clair ou teinté dans la masse, de forme polygonale ou au moins partiellement courbe.
27. Système selon l'une des revendications 19 à 26, **caractérisé en ce que** le substrat est opaque ou opacifié.
28. Système selon l'une des revendications 19 à 27, **caractérisé en ce qu'il** incorpore une autre fonctionnalité.
29. Procédé d'obtention d'un dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, **caractérisé en ce que** :
- on mélange le second élément avec éventuellement le troisième élément en présence d'un agent initiateur de polymérisation,
 - on procède à la polymérisation du second élément par activation thermique du mélange et on poursuit l'activation thermique du mélange afin d'obtenir la polymérisation du troisième élément,

- le deuxième et le troisième élément sont polymérisés ou copolymérisés en une étape par activation thermique du mélange
30. Procédé d'obtention selon la revendication 29, **caractérisé en ce qu'**
- on ajoute au mélange des second et troisième éléments, le premier élément,
 - on polymérise le premier élément par trempage du mélange à l'aide d'un agent initiateur de polymérisation
 - on effectue un rinçage du mélange
31. Procédé selon la revendication 29, **caractérisé en ce qu'**
- on effectue une mise en contact du mélange polymérisé des second et troisième éléments dans un bain à base du premier élément,
 - on polymérise le premier élément par trempage du mélange à l'aide d'un agent initiateur de polymérisation
 - on effectue un rinçage du mélange.
32. Procédé selon l'une des revendications 29 à 31, **caractérisé en ce que** le film est imprégné de sel de Li^+ , ou d'un autre cation, et éventuellement d'un agent plastifiant.
33. Procédé selon l'une des revendications 29 à 31, **caractérisé en ce que** l'imprégnation du film est réalisée lors des étapes d'élaboration du film, en incorporant dans le mélange de monomères des trois éléments, un apporteur de charge

Figure unique



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/001841

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G02F1/15

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	US 5 253 100 A (YANG SZE CHENG ET AL) 12 October 1993 (1993-10-12)	1-4, 10-13, 16-26, 28-33
Y	column 2, line 19 - line 36 column 3, line 36 - column 4, line 50 column 6, line 35 - line 40 column 10, line 4 - line 12 column 12, line 60 - column 13, line 17 column 14, line 38 - line 62 column 16, line 61 - column 17, line 12 figure 7 ----- -/--	5-9, 14, 15, 27



Further documents are listed in the continuation of box C



Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents.

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 December 2004

Date of mailing of the international search report

03/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Petitpierre, 0

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/001841

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
Y	US 2003/099884 A1 (MOOREHEAD WILLIAM DOUGLAS ET AL) 29 May 2003 (2003-05-29) paragraph '0034! paragraph '0064! paragraph '0247! -----	5
Y	US 2002/018281 A1 (GIRI PUNAM ET AL) 14 February 2002 (2002-02-14) paragraphs '0004! - '0007! paragraph '0025! paragraph '0031! paragraph '0045! -----	6,14,15, 27
Y	US 2003/103257 A1 (BAUER FREDERICK T ET AL) 5 June 2003 (2003-06-05) paragraphs '0002!, '0007!, '0064!, '0065! paragraph '0010! paragraph '0013! paragraph '0015! paragraph '0063! - paragraph '0065! -----	7-9,27
A	US 5 985 486 A (GIRON JEAN-CHRISTOPHE) 16 November 1999 (1999-11-16) column 1, line 13 - line 25 column 5, line 31 - line 45 -----	10-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/001841

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5253100	A	12-10-1993	US 4842383 A	27-06-1989
			US 4749260 A	07-06-1988
			US 4586792 A	06-05-1986
US 2003099884	A1	29-05-2003	US 2003082446 A1	01-05-2003
			US 2004018431 A1	29-01-2004
			CA 2455819 A1	13-02-2003
			EP 1433217 A2	30-06-2004
			WO 03012908 A2	13-02-2003
US 2002018281	A1	14-02-2002	US 6249369 B1	19-06-2001
			US 2004032638 A1	19-02-2004
US 2003103257	A1	05-06-2003	US 2002080463 A1	27-06-2002
			US 6356376 B1	12-03-2002
			US 6166848 A	26-12-2000
			US 6111684 A	29-08-2000
			US 6064508 A	16-05-2000
			US 5818625 A	06-10-1998
			US 2002154379 A1	24-10-2002
			US 2003133177 A1	17-07-2003
			US 2003231371 A1	18-12-2003
			US 2004160657 A1	19-08-2004
			US 2004165248 A1	26-08-2004
			AU 2472600 A	08-05-2000
			CA 2346046 A1	27-04-2000
			EP 1124708 A2	22-08-2001
			JP 2002528745 T	03-09-2002
			WO 0023826 A2	27-04-2000
			US 2003002179 A1	02-01-2003
			US 6441943 B1	27-08-2002
			US 2004114384 A1	17-06-2004
			AT 274716 T	15-09-2004
			AU 6587798 A	22-10-1998
			CA 2284542 A1	08-10-1998
			DE 69825902 D1	30-09-2004
			EP 1376215 A2	02-01-2004
			EP 0996867 A1	03-05-2000
			JP 2001519041 T	16-10-2001
			WO 9844385 A1	08-10-1998
US 5985486	A	16-11-1999	FR 2753545 A1	20-03-1998
			EP 0831360 A1	25-03-1998
			JP 10206902 A	07-08-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/001841

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 G02F1/15

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 G02F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
X	US 5 253 100 A (YANG SZE CHENG ET AL) 12 octobre 1993 (1993-10-12)	1-4, 10-13, 16-26, 28-33 5-9, 14, 15, 27
Y	colonne 2, ligne 19 - ligne 36 colonne 3, ligne 36 - colonne 4, ligne 50 colonne 6, ligne 35 - ligne 40 colonne 10, ligne 4 - ligne 12 colonne 12, ligne 60 - colonne 13, ligne 17 colonne 14, ligne 38 - ligne 62 colonne 16, ligne 61 - colonne 17, ligne 12 figure 7 ----- -/--	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 décembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/01/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P B 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Petitpierre, 0

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/001841

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
Y	<p>US 2003/099884 A1 (MOOREHEAD WILLIAM DOUGLAS ET AL) 29 mai 2003 (2003-05-29) alinéa '0034! alinéa '0064! alinéa '0247!</p> <p>-----</p>	5
Y	<p>US 2002/018281 A1 (GIRI PUNAM ET AL) 14 février 2002 (2002-02-14) alinéas '0004! - '0007! alinéa '0025! alinéa '0031! alinéa '0045!</p> <p>-----</p>	6,14,15, 27
Y	<p>US 2003/103257 A1 (BAUER FREDERICK T ET AL) 5 juin 2003 (2003-06-05) alinéas '0002!, '0007!, '0064!, '0065! alinéa '0010! alinéa '0013! alinéa '0015! alinéa '0063! - alinéa '0065!</p> <p>-----</p>	7-9,27
A	<p>US 5 985 486 A (GIRON JEAN-CHRISTOPHE) 16 novembre 1999 (1999-11-16) colonne 1, ligne 13 - ligne 25 colonne 5, ligne 31 - ligne 45</p> <p>-----</p>	10-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/001841

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5253100	A	12-10-1993	US 4842383 A	27-06-1989
			US 4749260 A	07-06-1988
			US 4586792 A	06-05-1986
US 2003099884	A1	29-05-2003	US 2003082446 A1	01-05-2003
			US 2004018431 A1	29-01-2004
			CA 2455819 A1	13-02-2003
			EP 1433217 A2	30-06-2004
			WO 03012908 A2	13-02-2003
US 2002018281	A1	14-02-2002	US 6249369 B1	19-06-2001
			US 2004032638 A1	19-02-2004
US 2003103257	A1	05-06-2003	US 2002080463 A1	27-06-2002
			US 6356376 B1	12-03-2002
			US 6166848 A	26-12-2000
			US 6111684 A	29-08-2000
			US 6064508 A	16-05-2000
			US 5818625 A	06-10-1998
			US 2002154379 A1	24-10-2002
			US 2003133177 A1	17-07-2003
			US 2003231371 A1	18-12-2003
			US 2004160657 A1	19-08-2004
			US 2004165248 A1	26-08-2004
			AU 2472600 A	08-05-2000
			CA 2346046 A1	27-04-2000
			EP 1124708 A2	22-08-2001
			JP 2002528745 T	03-09-2002
			WO 0023826 A2	27-04-2000
			US 2003002179 A1	02-01-2003
			US 6441943 B1	27-08-2002
			US 2004114384 A1	17-06-2004
			AT 274716 T	15-09-2004
			AU 6587798 A	22-10-1998
			CA 2284542 A1	08-10-1998
			DE 69825902 D1	30-09-2004
			EP 1376215 A2	02-01-2004
			EP 0996867 A1	03-05-2000
			JP 2001519041 T	16-10-2001
			WO 9844385 A1	08-10-1998
US 5985486	A	16-11-1999	FR 2753545 A1	20-03-1998
			EP 0831360 A1	25-03-1998
			JP 10206902 A	07-08-1998